

BT01 Rec'd PCT/PTC 02 MAR 2005

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED ACCORDING TO THE
PATENT COOPERATION TREATY
WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY
International Office



PCT

International publication date:
March 18, 2004 (3/18/2004)

International publication number:
WO 2004/022226 A1

International Patent Classification⁷:
B01 J 23/92, 38/60

Attorney: Harmsen – Utescher, Alter
Wall 55, 20457 Hamburg (DE).

International reference:
PCT/EP2003/009794

Countries of designation (*national*):
[See original for standard
abbreviations requiring no
translation.]

International application date:
September 4, 2003 (9/4/2003)

Filing language: German

Publication language: German

Countries of designation (*regional*):
[See original for standard
abbreviations requiring no
translation.]

Priority data:
102 41 004.6 September 5,
2002 (9/5/2002) DE

[Key: Eurasisches Patent = Eurasian
patent

Applicant (*for all countries of
designation except the USA*):
Envica GmbH [DE/DE], Bargloyer
Weg 12, 27793 Wildeshausen (DE)

Europäisches Patent =
European patent]

Published

Inventor and

Inventor/Applicant (*only for the USA*):
Marcel Foerster [DE/DE],
Ehnergstrasse 14, 26121 Oldenburg
(DE).

With international Search Report

Refer to the explanations (Guidance Notes on Codes and Abbreviations) at the beginning of each regular edition of the PCT Gazette for an explanation of the two-letter codes and the other abbreviations.

Title: Method for Regenerating Iron-Loaded Denox Catalysts

Abstract: [The abstract is in English and requires no translation].

Verfahren zur Regeneration von eisenbelasteten Denox-Katalysatoren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration von eisenbelasteten
5 Denox-Katalysatoren.

Bei der Stromerzeugung unter Verwendung fossiler Brennstoffe entstehen
zwangsläufig Abgase, die neben Flugstaub vor allen Dingen Stickoxide
und Schwefeldioxyde als umweltschädigende Verbindungen enthalten. Die
10 Abgase müssen daher, soweit wie möglich, von diesen Verbindungen
gereinigt werden, bevor sie an die Außenwelt abgegeben werden können,
d.h. mit anderen Worten, daß sowohl eine Entschwefelung wie auch eine
Entstickung und eine Entfernung von Flugstaub durch Filter notwendig
sind. Die Entschwefelung wird nach unterschiedlichen Verfahren
15 durchgeführt, wobei aber im wesentlichen das bei der Verbrennung
entstehende SO_2 zu SO_3 oxidiert, dann in Alkalilösung adsorbiert und
schließlich meist in der Form von Gips entfernt wird. Parallel dazu wird die
Entstickung durchgeführt, wobei Stickstoffmonoxid mit Ammoniak und
Luftsauerstoff zu elementarem Stickstoff und Wasser umgesetzt wird bzw.
20 Stickstoffdioxid ebenfalls mit Ammoniak und Luftsauerstoff zu
elementarem Stickstoff und Wasser reagiert. Diese Reaktion erfordert
Katalysatoren, die als sogenannte Denox-Katalysatoren bezeichnet
werden. Es handelt sich dabei um Katalysatoren mit einem
Glasfaserkörper oder um Katalysatoren unterschiedlicher Form,
25 vorzugsweise Waben- oder Plattenform, auf der Basis von Titandioxid, die
als aktive Komponenten die Oxide verschiedener Übergangsmetalle wie
Vanadin, Molybdän bzw. Wolfram enthalten.

Derartige Katalysatoren lassen, je nachdem, welcher Brennstoff in dem
30 Kraftwerk eingesetzt wird, nach Betriebsstunden beispielsweise in der

Größenordnung von 30.000 Stunden in ihrer Wirksamkeit nach, was einerseits bedingt ist durch Auflage von bzw. Verstopfung der Durchgänge bei Katalysatoren durch Flugasche, andererseits aber auch durch Ausbildung von Sperrschichten durch das bei der im Zuge der Entstickung
5 durch Restammoniak gebildete Ammoniumsulfat und außerdem durch eine Vergiftung der aktiven Zentren durch in der Abluft enthaltenen Elemente bzw. Verbindungen wie beispielsweise Arsen, Phosphor oder Metalle.

10 Ein spezielles Problem stellt die Leistungsminderung durch die nicht gewünschte Erhöhung der SO_2/SO_3 Konversionsrate im Bereich der Entstickung durch Eisenverbindungen dar. Bei Verwendung von Kohle als Brennstoff muß berücksichtigt werden, daß Kohle je nach Alter und Herkunft eine nicht unbeträchtliche Menge mineralischer Bestandteile
15 aufweisen kann, wobei, bezogen auf die Gesamtmenge der mineralischen Bestandteile, der Eisengehalt im Bereich von meist 5 bis 7 oder 8 Gew.-% liegen kann.

Eisenverbindungen setzten sich im Katalysator auf den Oberflächen nicht
20 nur mechanisch fest, sondern gehen auch chemische Reaktionen mit den Katalysatorbestandteilen ein und führen dadurch zu einer Verringerung der Katalysatorleistung bei der Entstickung.

Die Entfernung von Metallen aus Denox-Katalysatoren unter Beibehaltung
25 von Struktur und Aktivität wird beispielsweise in der DE 43 00 933 beschrieben, wobei zwei verschiedene Gasphasen eingesetzt werden. Dieses Verfahren ist aber nicht geeignet, andere Schadstoffe aus dem Katalysator zu entfernen. Alle bisher bekannten Verfahren zur Regeneration von Denox-Katalysatoren, die mit Reaktionsflüssigkeiten
30 arbeiten wie beispielsweise EP 0 910 472, US 6,241,826, DE 198 05 295,

DE 43 00 933, EP 0 472 853, US 4,914,256 können Eisen nicht spezifisch entfernen. D.h. mit anderen Worten, daß bisher keine Möglichkeit besteht, Katalysatorstörungen in Form einer Erhöhung der SO_2/SO_3 Konversionsrate, die auf Eisen zurückzuführen sind, zu behandeln.

5

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zu entwickeln, welches die spezifische Entfernung von Eisen aus Denox-Katalysatoren ermöglicht.

- 10 Untersuchungen haben ergeben, daß die auf dem Katalysator befindlichen Eisenverbindungen, die überwiegend zweiwertiges Eisen enthalten, durch den im Abgas vorhandenen Sauerstoffgehalt in dreiwertiges Eisen übergehen und damit das Lösungsverhalten stark verschlechtert wird. Bei der spezifischen Entfernung von Eisenverbindungen ist dabei zu
- 15 berücksichtigen, daß Denox-Katalysatoren Kationenaustauschereigenschaften aufweisen, die zu besonderen Bindungen und Austauschreaktionen führen können.

- Zur Lösung der Aufgabe wird daher ein Verfahren zur Regeneration von
- 20 Denox-Katalysatoren vorgeschlagen, bei dem der Katalysator mit einer im wesentlichen wäßrigen Säurelösung mit einem Zusatz von Antioxidantien behandelt wird.

- Überraschenderweise wurde festgestellt, daß durch die gemeinsame
- 25 Verwendung einer Säure und eines Antioxidans eine Entfernung von Eisenverbindungen in einem Ausmaß bis zur gewünschten niedrigen SO_2/SO_3 Konversionsrate möglich ist und daß darüber hinaus durch Anpassung der Konzentrationen von Säure und Antioxidans eine Leistung der Katalysatoren wiedergewonnen werden kann, die im Vergleich zu
- 30 fabrikneuen Katalysatoren im gleichen Bereich oder sogar darüber liegt.

Da die zur regenerierenden Katalysatoren aus verschiedenen Kraftwerken stammen, die Kohle unterschiedlicher Herkunft und Qualität als Brennstoff einsetzen, ist vor der Durchführung des Verfahrens eine Analyse der chemischen Zusammensetzung des Katalysators und seines Verschmutzungsgrades unbedingt notwendig. Anhand der Analysenwerte und der Gehalte an störenden Eisenverbindungen ist es für den Fachmann ohne weiteres möglich, die benötigten Konzentrationen an Reaktionsflüssigkeit und evtl. Vor- und Nachbearbeitungsschritte im Vorwege zu bestimmen und an die jeweilige Lage anzupassen.

In der Regel weisen Katalysatoren, die regeneriert werden müssen, eine starke Staubbelastung auf, so daß sich eine mechanische Vorbehandlung zur Entfernung von Flugasche von den Katalysatoroberflächen bzw. – durchgängen beispielsweise durch Einsatz von Industriestaubsaugern oder Preßluft meist als notwendig erwiesen hat. Für den Fall, daß die Katalysatoren eine starke Sperrschicht aus Salzen wie Ammoniumsulfat aufweisen, kann noch eine Behandlung mit Wasser erfolgen, um diese Sperrschichten abzulösen. Falls die Sperrschichten schwer wasserlösliche Salze enthalten wie Kalziumsulfat kann die Wasserbehandlung unter zusätzlichem Einsatz von Ultraschall erfolgen.

Die Katalysatoren werden in eine Reaktionslösung eingebracht, die im wesentlichen eine wäßrige Lösung einer anorganischen oder organischen Säure mit einem Zusatz von einem oder mehreren Antioxidantien darstellt, wobei ggf. diese Lösung einen gewissen Zusatz von polaren organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Alkoholen je nach Art der vorliegenden Kontaminierungen enthalten kann.

Als wäßrige Säurelösung werden vorzugsweise anorganische Säuren eingesetzt, und zwar Salzsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und insbesondere Schwefelsäure, wobei die Lösungen so verdünnt sind, daß sich ein pH-Wert zwischen 0,5 und 4,0 ergibt. In der Regel wird bei einem
5 pH um etwa 2, insbesondere 1,9, gearbeitet, was einer etwa 1/100 molaren Lösung entspricht. Anstelle anorganischer Säuren können auch relativ starke organische Säuren eingesetzt werden, die im Ergebnis in der Wirksamkeit der Regeneration vergleichbar sind, aber aufgrund ihres höheren Preises in der Regel nicht zum Einsatz kommen. Verwendbare
10 Säuren sind beispielsweise Oxalsäure, Zitronensäure, Malonsäure, Ameisensäure, Chloressigsäuren oder Benzolsulfonsäure. Ggf. können auch Mischungen der erwähnten Säuren zum Einsatz kommen.

Der wäßrigen Säure werden Antioxidantien in Mengen von 0,1 bis 5,0, vorzugsweise zwischen 0,2 und 2,0 Gew.-% zugesetzt, wobei als
15 Antioxidantien beispielsweise substituierte Phenole einschließlich Phenolcarbonsäuren, Hydrochinone, Brenzkatechine und/oder anorganische oder organische, aliphatische, araliphatische oder aromatische Mercaptoverbindungen, Dithiocarbamate,
20 Hydroxycarbonsäuren oder Endiole und/oder Phosphite oder Phosphonate, wobei hierunter auch Salze, Ester, Metallkomplexe oder Mischungen solcher Verbindungen zu verstehen sind, verwendet werden.

Als besonders günstig haben sich das normale Hydrochinon und
25 Brenzkatechin sowie substituierte Phenole, nämlich Gallussäure und Gallate und insbesondere Ascorbinsäure, das aufgrund seiner Endiolstruktur ein wirksames Antioxidans ist, herausgestellt.

Vorzugsweise enthalten die Reaktionslösungen außerdem einen gewissen
30 Zusatz an Tensiden, wobei es sich um anionische, kationische,

amphotere, nichtionische oder zwitterionische Tenside handeln kann, die die Benetzbarkeit der Katalysatoroberflächen und das Eindringen der Reaktionsflüssigkeit in die Poren des Katalysators verbessern. Der Zusatz von Tensiden erfolgt in einer Konzentration von etwa 0,01 bis 0,2 Gew.-%.

5

Bei der Durchführung des Verfahrens wird das Katalysatormodul – ggf. nach mechanischer Vorreinigung – in die Reaktionslösung eingetaucht, in der es je nach Verschmutzungsgrad und zusätzlicher Behandlung während einer Zeitspanne von 5 Minuten bis etwa 24 Stunden verbleiben kann. Um die Behandlungszeit abzukürzen, sollte die Temperatur der Lösung, die im Prinzip zwischen Umgebungstemperatur und höheren Werten bis 100°C liegen kann, erhöht werden, und zwar vorzugsweise auf etwa 60°C. Außerdem kann die Behandlungszeit dadurch abgekürzt und die Effektivität der Behandlung erhöht werden, daß entweder das Katalysatormodul selbst bewegt wird oder dadurch, daß die Reaktionsflüssigkeit regelmäßig bewegt wird, wobei letzteres in einfacher Weise durch Rührwerke oder Tauchpumpen bewerkstelligt werden kann. Wenn der Katalysator bewegt werden soll, würde dies vorzugsweise in Längsrichtung der Kanäle im Wabenkatalysator oder in Längsrichtung der Platten als Hubbewegung geschehen, die beispielsweise dadurch erzeugt werden kann, daß das Modul an einen Kran angehängt und entsprechend bewegt wird. Grundsätzlich kann die Effektivität der Behandlung erhöht und die Bearbeitungszeit dadurch verkürzt werden, daß das Modul niederfrequenten Schwingungen der Reaktionsflüssigkeit oder Ultraschall ausgesetzt wird, wobei der Ultraschall vorzugsweise bei einer Frequenz im Bereich von 10.000 bis 100.000 Hz oder die niederfrequente Schwingung im Bereich von 20 bis 1000 Hz eingesetzt werden sollte. Die Behandlung mit Ultraschall führt zu einer wellenlokalen Bewegung der Flüssigkeit an der Katalysatoroberfläche und zur Ausbildung von Kavitationen, wodurch

die Ablösung evtl. noch vorhandener Sperrschichten und die Ablösung von Eisenverbindungen von der Keramik begünstigt werden.

Als besonders günstige Arbeitsvariante hat sich ein zweiteiliges Verfahren
5 herausgestellt, bei dem das Katalysatormodul einer primären Behandlung mit der Reaktionsflüssigkeit unter Bewegung des Moduls und/oder der umgebenden Flüssigkeit, vorteilhafterweise mit Hub- bzw. Rührbewegungen unterzogen wird und daß das Modul dann in das
10 Ultraschallbecken überführt wird, wobei es in eine Reaktionsflüssigkeit gleicher Zusammensetzung eingetaucht und beschallt wird. Die verunreinigte Reaktionsflüssigkeit im ersten Becken kann dann je nach Verschmutzungsgrad entweder weiter verwendet oder durch Filtration gereinigt werden.

15 Nach der Ultraschallbehandlung wird das Katalysatormodul mehrfach gespült mit Wasser und dann getrocknet, beispielsweise durch Heißluft mit 50 bis 400°C.

Da die als Aktivatoren bzw. aktive Zentren wirkenden
20 Übergangsmetalloxide nicht nur in Alkalien, sondern auch in Säuren bis zu einem gewissen Grad löslich sind, sollte zum Ende der Behandlung eine weitere Analyse zur Bestimmung des Gehaltes an Übergangsmetallen erfolgen. Falls der Austrag an Aktivatoren während der Regeneration zu einer Reduzierung des Gehaltes an Übergangsmetallen geführt hat, kann
25 umgehend eine Nachimprägnierung auf den gewünschten Gehalt durch Zusatz einer entsprechenden wäßrigen Lösung und einer anschließenden Trocknung erfolgen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die bisher nicht
30 „behandelbaren“ Denox-Katalysatoren, die aufgrund der Akkumulation von

Eisenverbindungen zu einer Erhöhung der SO_2/SO_3 -Konversionsrate führen, vollständig zu regenerieren bis zu einer Aktivität, die fabrikneuen Katalysatoren entspricht oder sogar etwas darüber liegt.

- 5 Die Erfindung wird im folgenden anhand der Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

- Der durch einen Vorbereitungsschritt weitgehend von Flugasche befreite
10 Katalysator wird im trockenen Zustand in eine Schwefelsäurelösung mit einem pH-Wert von 1,9, welche 5 g/l Ascorbinsäure und einen Tensidzusatz von 0,05 Gew.-% enthält, bei einer Temperatur von 20°C eingestellt. Die Reaktionslösung wird mittels Tauchpumpe im Behälter umgepumpt.

- 15 Der Katalysator verbleibt 4 Stunden im Becken mit der Reaktionslösung. Danach wird das Modul aus dem Behälter entnommen, gespült und getrocknet sowie ggf. nachimprägniert.

20 Beispiel 2

- Der mechanisch vorbehandelte Katalysator wird in die in Beispiel 1 beschriebene Reaktionslösung eingestellt und die Reaktionslösung wird auf 60°C erwärmt und mittels Tauchpumpe umgepumpt. Das Modul
25 verbleibt 25 Minuten in der Reaktionslösung. Danach wird es entnommen und in der beschriebenen Weise weiterbehandelt.

Beispiel 3

Der in der beschriebenen Weise vorbehandelte Katalysator wird in eine Schwefelsäurelösung mit einem pH-Wert von 1,9, die den angegebenen Tensidzusatz und 15 g/l Ascorbinsäure enthält, bei einer Temperatur von 60°C eingestellt. Der Katalysator wird durch einen Hubmechanismus im Behälter bewegt. Gleichzeitig erfolgt eine Ultraschallbehandlung mit einer Energiedichte von 3 W/l. Der Katalysator verbleibt 20 Minuten in dem Becken und wird dann nach dem Ende der Behandlung in der beschriebenen Weise weiterbehandelt.

10 Beispiel 4

Das Katalysatormodul wird entsprechend Beispiel 1 mit der Reaktionslösung behandelt und verbleibt 12 Stunden in dem entsprechenden Becken. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Katalysator entnommen und in einem weiteren Becken in eine Schwefelsäurelösung mit einem pH-Wert von 1,9, die 15 g/l Ascorbinsäure enthält, bei einer Temperatur von 60°C eingestellt und durch einen Hubmechanismus im Behälter bewegt. Gleichzeitig erfolgt eine Ultraschallbehandlung mit einer Energiedichte von 3 W/l. Die weitere Behandlung wird nach 20 Minuten beendet und das Modul entnommen und in üblicher Weise gespült und weiterbehandelt.

Beispiel 5

Der mechanisch vorbehandelte Katalysator wird im trockenen Zustand in eine Schwefelsäurelösung mit einem pH-Wert von 2,0, welche 10 g/l Ascorbinsäure und Tenside enthält, bei einer Temperatur von 60°C eingestellt, wobei die Lösung mittels Tauchpumpe im Becken umgepumpt und der Katalysator durch einen Hubmechanismus bewegt wird. Gleichzeitig erfolgt eine Ultraschallbestrahlung mit einer Energiedichte von

3 W/l. Nach 30 Minuten wird das Modul dem Becken entnommen, mit Wasser gespült und wie beschrieben weiterbehandelt.

5 Beispiel 6

Der mechanisch und zur Entfernung von Alkalioxiden, Arsen und Phosphor in an sich vorbekannter Weise vorbehandelte und danach getrocknete Katalysator wird in eine Schwefellösung mit einem pH von
10 1,9, welche 10g/l Ascorbinsäure und 0,02 Gew.-% nichtionische Tenside enthält, bei einer Temperatur von 22°C eingestellt und verbleibt in der bewegten Reaktionslösung für 4 Stunden. Der Katalysator wird dann entnommen und in der beschriebenen Weise gespült und weiterbehandelt.

15 Beispiel 7

Das Katalysatormodul wird wie in Beispiel 1 beschrieben behandelt, wobei die verdünnte Schwefelsäure statt Ascorbinsäure einen Zusatz von 7g/l Hydrochinon aufweist.

20

Beispiel 8

Das Katalysatormodul wird wie in Beispiel 1 beschrieben behandelt, wobei der verdünnten Schwefelsäure 5g/l Gallussäure zugesetzt werden.

25

Bei den in den Beispielen beschriebenen Verfahren wird eine Regeneration – auch ohne Verfahrensoptimierung – von über 95% im Vergleich zu fabrikneuen Katalysatoren erreicht, die durch Nachimprägnierung auf 100% oder sogar darüber erhöht werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regeneration von Denox-Katalysatoren mit erhöhter SO_2/SO_3 -Konversionsrate durch Kumulation von Eisenverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mit einer im wesentlichen wäßrigen Säurelösung mit einem Zusatz von Antioxidantien behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Säurelösung einen pH von 0,5 bis 4,0 aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure anorganische oder organische Säuren eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Säuren vorzugsweise H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HNO_3 und als organische Säuren vorzugsweise Oxalsäure, Zitronensäure, Malonsäure, Ameisensäure, Chloressigsäuren, Benzolsulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Antioxidantien Verbindungen aus den Gruppen der substituierten Phenole, Hydrochinone, Brenzkatechine, und/oder aliphatische, araliphatische oder aromatische Mercaptoverbindungen, Dithiocarbamate, Hydroxycarbonsäuren, Endiole und/oder Phosphite und Phosphonate einschließlich Salze, Ester und Metallkomplexe dieser Verbindungen eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Ascorbinsäure eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich anionische, kationische, amphotere, nichtionische oder zwitterionische Tenside eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Antioxidantien 0,2 bis 2,0 Gew.-% beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung in der Reaktionslösung aus Säure und Antioxidantien bei Temperaturen von Umgebungstemperatur bis 100°C erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in der Reaktionslösung während der Einwirkungszeit bewegt und/oder die Reaktionslösung in Bewegung gehalten wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator durch Hub bewegt und/oder die Reaktionslösung durch Rühren oder Umpumpen in Bewegung gehalten wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionslösung zusätzlich eine Ultraschallbehandlung oder eine Behandlung mit niederfrequenten Schwingungen erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine niederfrequente Schwingung im Bereich von etwa 20 bis 1000 Hz oder Ultraschall im Bereich von 10.000 bis 100.000 Hz eingesetzt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die primäre Behandlung mit Reaktionslösung und die Ultraschallbehandlung in getrennten Becken nacheinander durchgeführt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator einer mechanischen Vorbehandlung zur Entfernung von Flugstaub und/oder einer Vorbehandlung mit Wasser unterzogen wird.
16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator nach der Behandlung mit Reaktionslösung mit Wasser gespült und getrocknet wird.
17. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß ggf. nach dem Trocknen eine Nachimprägnierung mit wasserlöslichen Verbindungen der Aktivatorenelemente durchgeführt wird.
18. Regenerierter Denox-Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß er einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 17 unterzogen wurde.